DERWENT-ACC-NO:

1999-463398

DERWENT-WEEK:

200246

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE:

Photosensitive conductive paste for

formation of

electrode patterns - contains

predetermined amounts of

conductive powder, frit glass,

polymer, monomer,

photoinitiator and a solvent

INVENTOR: KAKUMU, T; KIMURA, N; KOSAKA, Y; MIZUNO, K; TAKEDA, T

PATENT-ASSIGNEE: DAINIPPON PRINTING CO LTD[NIPQ] , DAINIPPON INSATSU KK[NIPQ]

PRIORITY-DATA: 1997JP-0368722 (December 27, 1997)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO		PUB-DATE	
LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC	
JP 11194493 A		July 21, 1999	N/A
011	G03F	007/033	
KR 306836 B		November 30, 2001	N/A
000	G03F	007/004	
KR 99063489 A		July 26, 1999	N/A
000	C09D	005/24	
US 6214527 B1		April 10, 2001	N/A
000	G03C	001/73	

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
	4_	

JP 11194493A N/A

1997JP-0368722 December 27, 1997

KR 306836B N/A

1998KR-0058828 December 26, 1998

KR 306836B Previous Publ. KR 99063489

N/A

KR 99063489A N/A

1998KR-0058828 December 26, 1998

US 6214527B1 N/A 1998US-0220795 December 28, 1998

INT-CL (IPC): C08L101/00, C09D005/24, C09D201/00,
G03C001/73,
G03F007/004, G03F007/033, G03F007/16, H01B001/12,
H01J009/02,
H01J011/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11194493A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - The photosensitive conductive paste contains 60-90 weight% of conductive powder, 1-10 wt. % of frit glass along with a polymer, monomer, photoinitiator and a solvent. The total amount of photoinitiator, polymer and monomer present in the paste, is 9-30 wt. %.

USE - For formation of electrode patterns.

ADVANTAGE - The photosensitive conductive paste has good dispersibility and excellent image development property. Sharp electrode patterns can be formed with high accuracy, using the conductive paste.

ABSTRACTED-PUB-NO: US 6214527B

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

NOVELTY - The photosensitive conductive paste contains 60-90 weight% of conductive powder, 1-10 wt. % of frit glass along with a polymer, monomer, photoinitiator and a solvent. The total amount of photoinitiator, polymer and monomer present in the paste, is 9-30 wt. %.

USE - For formation of electrode patterns.

ADVANTAGE - The photosensitive conductive paste has good dispersibility and excellent image development property. Sharp electrode patterns can be formed

with high accuracy, using the conductive paste.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/1

DERWENT-CLASS: A89 G06 L03 P83 P84 V05

CPI-CODES: A02-A09; A08-C01; A12-E01; A12-L02B2; G06-D06;

G06-F03B; G06-F03C;

G06-F03D; L03-A01A3;

EPI-CODES: V05-L01; V05-L05A1;

(19)日本国特許庁 (JP)

識別記号

(51) Int.Cl.⁶

(12) 公開特許公報(A)

FΙ

(11)特許出願公開番号

特開平11-194493

(43)公開日 平成11年(1999)7月21日

• •						
G03F 7/033			G03F	7/033		
C08L 101/00			C08L 10	1/00		
C 0 9 D 201/00			C 0 9 D 20	1/00		
G03F 7/004	501		G03F	7/004	501	
H01J 9/02			H01J	9/02]	F
		審査請求	未請求 請求項	頁の数3 F	'D (全 11]	頁) 最終頁に続く
(21)出廢番号	特願平9-368722		(71)出顧人	000002897	-	
				大日本印刷	9株式会社	
(22) 出廣日	平成9年(1997)12月27日	7)12月27日 東京都新宿区市谷加賀町一丁				丁一丁目1番1号
			(72)発明者	小坂陽三	Ξ.	
				東京都新術	8区市谷加賀	丁一丁目1番1号
				大日本印刷	明株式会社内	
			(72)発明者	水野 克蘭	*	
				東京都新行	官区市谷加賀 町	丁一丁目1番1号
				大日本印刷	明株式会社内	
			(72)発明者	木村 晋郎	Я	
				東京都新行	首区市谷加賀 町	丁一丁目1番1号
				大日本印刷	明株式会社内	
			1			
			(74)代理人	弁理士 🗦	大田 潤三	(外1名)

(54) 【発明の名称】 感光性導体ペースト

(57)【要約】

【課題】 高精細な電極パターンの形成が可能な感光性 導体ペーストを提供する。

【解決手段】 少なくともポリマー、モノマー、光重合開始剤、導電性粉体、ガラスフリットおよび溶剤を含有する感光性導体ペーストとし、上記ポリマー、モノマーおよび光重合開始剤の合計量が固形分の9~30重量%を占め、導電性粉体の量が固形分の60~90重量%を占め、ガラスフリットが固形分の1~10重量%を占め、かつ、上記ポリマーがアルコール性の水酸基とカルボキシル基を有するものとした。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともポリマー、モノマー、光重合開始剤、導電性粉体、ガラスフリットおよび溶剤を含有し、ポリマー、モノマーおよび光重合開始剤の合計量が固形分の9~30重量%を占め、導電性粉体が固形分の60~90重量%を占め、ガラスフリットが固形分の1~10重量%を占め、前記ポリマーはアルコール性の水酸基とカルボキシル基を有することを特徴とした感光性導体ペースト。

【請求項2】 前記ポリマーの分子量は10,000~ 10 150,000の範囲内にあることを特徴とする請求項 1に記載の感光性導体ペースト。

【請求項3】 前記光重合開始剤はモルフォリン系光重合開始剤であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の感光性導体ペースト。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、電極パターンを高い精度で形成するための感光性導体ペーストに関する。 【0002】

【従来の技術】近年、プラズマディスプレイパネル (PDP) における電極等の微細なパターン形成は、より高い精度で、かつ、低い製造コストで実施可能なことが要求されている。

【0003】従来、PDPにおける電極パターンの形成は、導電性粉体を含有するパターン形成用ペーストを用いてスクリーン印刷やオフセット印刷等の印刷法により所定のパターンを形成し、乾燥後に焼成してパターン形成する印刷法等により行われていた。

【0004】上記の印刷法は、工程が簡略であり製造コ 30 ストの低減が期待されるが、スクリーン印刷法ではスクリーン印刷版を構成するメッシュ材料の伸びによる印刷精度の限界があり、また、形成したパターンにメッシュ目が生じたりパターンのにじみが発生し、電極パターンのエッジ精度が低いという問題がある。また、オフセット印刷法では、印刷回数が進むにつれてパターン形成用ペーストが完全に基板に転写されずにブランケットに残るようになり、パターン精度の低下が生じる。したがって、ブランケットの交換を随時行いペーストのブランケット残りを防止してパターン精度を維持する必要があ 40 り、このため、作業が極めて煩雑であるという問題があった。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】このような問題を解消するために、導電性粉体を含有する感光性のペーストを使用し、塗布あるいは転写により基板上に感光性導体層を形成し、これを所定のフォトマスクを介して露光、現像した後、焼成して有機成分を除去することにより電極パターンを形成することが考えられている。

【0006】しかし、従来の感光性導体ペーストは、導 50 な転写シートとした場合に、ロール状態での保存性、取

電性粉体等の固形分の分散性が悪く現像性が不十分であり、また、感度も不十分であり、形成した電極パターンのエッジ形状が悪く、精度の高い電極パターンの形成が困難であった。

【0007】本発明は、上述のような事情に鑑みてなされたものであり、高精細な電極パターンの形成が可能な感光性導体ペーストを提供することを目的とする。

[0008]

【課題を解決するための手段】このような目的を達成するために、本発明は少なくともポリマー、モノマー、光重合開始剤、導電性粉体、ガラスフリットおよび溶剤を含有し、ポリマー、モノマーおよび光重合開始剤の合計量が固形分の9~30重量%を占め、導電性粉体が固形分の60~90重量%を占め、ガラスフリットが固形分の1~10重量%を占め、前記ポリマーはアルコール性の水酸基とカルボキシル基を有するような構成とした。【0009】また、本発明は上記ポリマーの分子量を10,000~150,000の範囲内とするような構成とした。

【0010】さらに、本発明は上記光重合開始剤をモルフォリン系光重合開始剤とするような構成とした。 【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0012】本発明の感光性導体ペーストは、少なくともポリマー、モノマー、光重合開始剤、導電性粉体、ガラスフリットおよび溶剤を含有するものであり、上記のポリマー、モノマーおよび光重合開始剤の合計量が固形分の9~30重量%を占め、導電性粉体が固形分の60~90重量%を占め、ガラスフリットが固形分の1~10重量%を占め、かつ、ポリマーはアルコール性の水酸基とカルボキシル基を有するものである。

【0013】上記のポリマー、モノマーおよび光重合開 始剤の合計量が固形分の9重量%未満であると、感光性 が不十分になり所定のパターン形成が困難となったり、 導体ペーストの塗膜の形状保持性が低く、特に後述する ような転写シートとした場合に、ロール状態での保存 性、取扱性に問題を生じ、また、転写シートを所望の形 状に切断 (スリット) する場合に無機成分がごみとして 発生して欠陥となりやすい。30重量%を超えると、焼 成により除去される有機成分が多くなり、電極の緻密性 が悪くなり抵抗値が高くなったり、場合によっては断線 を生じ好ましくない。また、上記の導電性粉体が固形分 の60重量%未満であると、焼成により除去される有機 成分が多くなり、電極の緻密性が悪くなり抵抗値が高く なったり、場合によっては断線を生じることがあり、導 電性粉体が固形分の90重量%を超えると、感光性が不 十分になり所定のパターン形成が困難となったり、導体 ペーストの塗膜の形状保持性が低く、特に後述するよう

扱性に問題を生じ、また、転写シートを所望の形状に切 断(スリット)する場合に無機成分がごみとして発生し て欠陥となりやすい。さらに、ガラスフリットが固形分 の1重量%未満であると、焼成後の電極の基板との密着 性、電極強度が低下し、10重量%を超えると、導体ペ ーストの保存安定性が悪くなったり、また、電極の抵抗 値が高くなったりエッジ形状が悪くなり好ましくない。 【0014】次に、本発明の感光性導体ペーストを構成 する各成分について説明する。

ポリマー

ポリマーとしては、焼成によって揮発、分解して、焼成 後の膜中に炭化物を残存させることのないものであり、 上述のようにアルコール性の水酸基とカルボキシル基を 有するものである。ポリマー中にアルコール性の水酸基 とカルボキシル基が存在すると、感光性導体ペーストの 分散性、現像性が極めて良好なものとなる。このような ポリマーにおけるアルコール性水酸基の含有量は、1~ 40モル%、好ましくは5~30モル%の範囲である。 【0015】また、ポリマーのガラス転移温度は20~ 90℃、好ましくは30~70℃の範囲、ポリマーの分 20 子量は10,000~150,000、好ましくは3 0,000~150,000の範囲、ポリマーの酸価は 60~200、好ましくは70~120の範囲である。 ポリマーのガラス転移温度が20℃未満であると、基材 との密着性が悪くなり、90℃を超えると、感光性導体 ペーストの塗布面が悪くなり、転写シートの場合、転写 性が悪いものとなる。ポリマーの分子量が10,000 未満であると、感光性導体ペーストの塗膜の形状保持性 が悪くなり、150,000を超えると、感光性導体ペ ーストの現像性が悪くなり、パターン形成が困難となり 30 好ましくない。さらに、ポリマーの酸価が60未満であ ると、感光性導体ペーストの現像性が悪くなり、パター ン形成が困難となり、200を超えると、感光性導体ペ ーストの塗布面が悪くなり、転写シートの場合、転写性 が悪いものとなり、また、現像液に溶けやすくなり、パ ターン形成が困難となる。

【0016】本発明の感光性導体ペーストに使用するア ルコール性の水酸基とカルボキシル基を有するポリマー としては、メチルアクリレート、メチルメタクリレー プロピルアクリレート、nープロピルメタクリレート、 イソプロピルアクリレート、イソプロピルメタクリレー ト、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレー ト、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレー ト、tertーブチルアクリレート、tertーブチルメタクリ レート、nーペンチルアクリレート、nーペンチルメタ クリレート、n-ヘキシルアクリレート、n-ヘキシル メタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2 ーエチルヘキシルメタクリレート、n-オクチルアクリ

リレート、nーデシルメタクリレート、スチレン、αー メチルスチレン、N-ビニル-2-ピロリドンの1種類 以上と、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸の二量 体(例えば、東亜合成(株)製M-5600)、コハク

酸2-メタクリロイルオキシエチル、コハク酸2-アク リロイルオキシエチル、フタル酸2-メタクリロイルオ キシエチル、フタル酸2-アクリロイルオキシエチル、 ヘキサヒドロフタル酸2-メタクリロイルオキシエチ

ル、ヘキサヒドロフタル酸2-アクリロイルオキシエチ

10 ル、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、 ビニル酢酸、これらの酸無水物等の1種以上と、2-ヒ ドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメ タクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、 2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、アクリル酸ま たはメタクリル酸にエチレングリコール系またはプロピ レングリコール系を付加させたモノマー等のアルコール 性水酸基含有モノマーの1種以上とからなるコポリマー が挙げられる。

【0017】また、上記のコポリマーにグリシジル基ま たは水酸基を有するエチレン性不飽和化合物を付加させ たポリマー等も挙げられ、特にグリシジル基を有するエ チレン性不飽和化合物を付加(付加量3~20モル%) させたポリマーが好ましい。グリシジル基を有するエチ レン性不飽和化合物を付加したポリマーの場合、付加時 にアルコール性水酸基が生成されるので、上述の2-ヒ ドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメ タクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、 2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のモノマー成 分を含有しなくてもよい。しかし、上記モノマー成分が 含有される方が基材(樹脂フィルム、ガラス基板等)と の密着性が高くなるので好ましい。

モノマー

本発明の感光性導体ペーストに用いるモノマーとして は、焼成によって揮発、分解して、焼成後の膜中に炭化 物を残存させることのないものであり、多官能および単 官能の反応性モノマーを挙げることができる。具体的に は、アリルアクリレート、ベンジルアクリレート、ブト キシエチルアクリレート、ブトキシエチレングリコール アクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ジシクロ ト、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、n- 40 ペンタニルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレ ート、グリセロールアクリレート、グリシジルアクリレ ート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロ キシプロピルアクリレート、イソボニルアクリレート、 イソデキシルアクリレート、イソオクチルアクリレー ト、ラウリルアクリレート、2-メトキシエチルアクリ レート、メトキシエチレングリコールアクリレート、フ ェノキシエチルアクリレート、ステアリルアクリレー ト、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレング リコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジア レート、n-オクチルメタクリレート、n-デシルアク 50 クリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレー

ト、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,3 ープロパンジオールアクリレート、1,4-シクロヘキ サンジオールジアクリレート、2,2-ジメチロールプ ロパンジアクリレート、グリセロールジアクリレート、 トリプロピレングリコールジアクリレート、グリセロー ルトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアク リレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロ パントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアク リレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、 トリエチレングリコールジアクリレート、プロピレンオ 10 キサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレー ト、ブチレングリコールジアクリレート、1,2,4-ブタントリオールトリアクリレート、2,2,4-トリ メチルー1,3=ペンタンジオールジアクリレート、ジ ― アリルフマレート、1,10-デカンジオールジメチル アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサアクリレー ト、および、上記のアクリレートをメタクリレートに変 えたもの、ケーメタクリロキシプロピルトリメトキシシ ラン、1-ビニル-2-ピロリドン等が挙げられる。本 発明では、上記のモノマーを1種または2種以上の混合 20 物として使用することができ、この場合、3~4官能の モノマーを主成分(モノマーの50重量%以上を占め る)とすることが好ましい。また、水酸基を含有してい るモノマーを使用することにより、感光性導体ペースト の現像性、光硬化性が極めて良好なものとなる。

光重合開始剤

本発明の感光性導体ペーストに用いる光重合開始剤とし ては、焼成によって揮発、分解して、焼成後の膜中に炭 化物を残存させることのないものであり、具体的には、 ベンゾフェノン、oーベンゾイル安息香酸メチル、4, 4-ビス(ジメチルアミン)ベンゾフェノン、4,4-ビス (ジエチルアミン) ベンゾフェノン、α-アミノ・ アセトフェノン、4,4-ジクロロベンゾフェノン、4 ーベンゾイルー4ーメチルジフェニルケトン、ジベンジ ルケトン、フルオレノン、2,2-ジェトキシアセトフ ォノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェ ノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、 p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、チオキサン トン、2-メチルチオキサントン、2-クロロチオキサ ントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジエチルチ 40 オキサントン、ベンジルジメチルケタール、ベンジルメ トキシエチルアセタール、ベンゾインメチルエーテル、 ベンゾインブチルエーテル、アントラキノン、2-tert ーブチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン、 **β-クロルアントラキノン、アントロン、ベンズアント** ロン、ジベンズスベロン、メチレンアントロン、4-ア ジドベンジルアセトフェノン、2,6-ビス(p-アジ ドベンジリデン)シクロヘキサン、2,6-ビス(p-アジドベンジリデン) -4-メチルシクロヘキサノン、

シカルボニル) オキシム、1-フェニループロパンジオ ージフェニループロパントリオン-2-(o-エトキシ カルボニル)オキシム、1-フェニル-3-エトキシー プロパントリオン-2-(o-ベンゾイル)オキシム、 ミヒラーケトン、2-メチルー[4-(メチルチオ)フ ェニル] -2-モルフォリノ-1-プロパン、2-ベン ジルー2-ジメチルアミノー1-(4-モルフォリノフ ェニル) - ブタノン-1、ナフタレンスルホニルクロラ イド、キノリンスルホニルクロライド、n-フェニルチ オアクリドン、4,4-アゾビスイソブチロニトリル、 ジフェニルジスルフィド、ベンズチアゾールジスルフィ ド、トリフェニルホスフィン、カンファーキノン、四臭 素化炭素、トリブロモフェニルスルホン、過酸化ベンゾ イン、エオシン、メチレンブルー等の光還元性の色素と アスコルビン酸、トリエタノールアミン等の還元剤の組 み合わせ等が挙げられ、これらを1種で、または、2種 以上の組み合わせで使用することができる。

【0018】本発明では、上記の光重合開始剤のなかで特にモルフォリン系の光重合開始剤が好ましい。モルフォリン系の光重合開始剤を使用することにより、感光性導体ペーストの感度が向上して硬化深度も大きくなり、かつ、現像時のサイドエッチが生じ難くなる。また、モルフォリン系の光重合開始剤にチオキサントン系、アミン系の光重合開始剤を添加してもよい。さらに、他の光重合開始剤と組み合わせて使用してもよい。

【0019】本発明において、ポリマー、モノマー、光重合開始剤の比率は、ポリマー40~70重量%、モノマー30~60重量%、光重合開始剤1~20重量%の範囲が好ましい。

導電性粉体

本発明の感光性導体ペーストに用いる導電性粉体としては、Au粉体、Ag粉体、Cu粉体、Ni粉体、Al粉体、Al粉体、Ag-Pd粉体等を挙げることができ、これらの導電性粉体の1種または2種以上を使用することができる。この導電性粉体の形状は、球状、板状、塊状、円錐状、棒状等の種々の形状であってよいが、凝集性がなく分散性が良好な球状の導電性粉体が好ましく、その平均粒径は0.05~10μm、より好ましくは0.1~5μmの範囲である。

ガラスフリット

じることになり好ましくない。また、ガラスフリットの軟化温度が450℃未満では、焼成により有機成分が完全に分解、揮発して除去される前にガラスフリットが融着するため、空隙が生じやすくなり好ましくない。さらに、ガラスフリットの熱膨張係数 α300 が60×10⁻⁷ / ℃未満、あるいは、100×10⁻⁷ / ℃を超えると、被パターン形成体の熱膨張係数との差が大きくなりすぎる場合があり、歪み等を生じることになり好ましくない。このようなガラスフリットの平均粒径は0.1~5μm、好ましくは0.1~2μmの範囲であり、5μm 10を超えると、露光時にハレーションが発生して電極パターンのエッジ形状が低下し好ましくない。

溶剤

本発明の感光性導体ペーストに使用する溶剤としては、 メタノール、エタノール、nープロパノール、イソプロ パノール、エチレングリコール、プロピレングリコール 等のアルコール類、α-もしくはβ-テルピネオール等 のテルペン類等、アセトン、メチルエチルケトン、シク ロヘキサノン、N-メチル-2-ピロリドン、ジエチル ケトン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン等のケトン 類、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳 香族炭化水素類、セロソルブ、メチルセロソルブ、エチ ルセロソルブ、カルビトール、メチルカルビトール、エ チルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレング リコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモ ノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチル エーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテ ル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリ エチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコール エーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセ 30 テート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソル ブアセテート、カルビトールアセテート、エチルカルビ トールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プ ロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プ ロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、2 -メトキシエチルアセテート、シクロヘキシルアセテー ト、2-エトキシエチルアセテート、3-メトキシブチ ルアセテート等の酢酸エステル類、ジエチレングリコー ルジアルキルエーテル、ジプロピレングリコールジアル キルエーテル、3-エトキシプロピオン酸エチル、安息 40 香酸メチル、N, Nージメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等を挙げることができ、これらの 1種または2種以上を使用することができる。

他の成分

(1)有機成分

レート、エチルメタクリレート、nープロピルアクリレ ート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルアク リレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルア クリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルア クリレート、イソブチルメタクリレート、tertーブチル アクリレート、tert-ブチルメタクリレート、n-ペン チルアクリレート、n-ペンチルメタクリレート、n-ヘキシルアクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、 2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシル メタクリレート、nーオクチルアクリレート、nーオク チルメタクリレート、nーデシルアクリレート、nーデ シルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレー ト、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロ キシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメ タクリレート、スチレン、αーメチルスチレン、Nービ ニルー2ーピロリドン等の1種以上からなるポリマーま たはコポリマー、エチルセルロース等のセルロース誘導 体等が挙げられる。

【0020】特に、上記のなかでメチルアクリレート、 メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメ タクリレート、nープロピルアクリレート、nープロピ ルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、イソプ ロピルメタクリレート、nーブチルアクリレート、nー ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソ ブチルメタクリレート、tertーブチルアクリレート、te ttーブチルメタクリレート、2ーヒドロキシエチルアク リレート、2ーヒドロキシエチルメタクリレート、2ー ヒドロキシプロピルアクリレート、2ーヒドロキシプロ ピルメタクリレートの1種以上からなるポリマーまたは コポリマー、エチルセルロースが好ましい。

【0021】また、本発明の感光性導体ペーストには、 添加剤として、増感剤、重合停止剤、連鎖移動剤、レベ リング剤、分散剤、転写性付与剤、安定剤、消泡剤、増 粘剤、沈殿防止剤、剥離剤等を必要に応じて含有するこ とができる。

【0022】転写性付与剤は、本発明の感光性導体ペーストを用いて後述するような転写シートを形成した場合の転写性、ペーストの流動性を向上させることを目的として添加され、例えば、ジメチルフタレート、ジブチルフタレート、ジーnーオクチルフタレート等のノルマルアルキルフタレート類、ジー2ーエチルペキシルフタレート、ジイソデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジイソブシルフタレート、エチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、アチルフタリルブチルグリコレート等のフタル酸エステル類、トリー2ーエチルペキシルトリメリテート、トリイソニルトリメリテート、トリイソデシルトリメリテート、トリイソデシルトリメリテート、ドリイソデシルトリメリテート、ジオリデシペート、ジー2ーエチルペキシルアジペート、ジブチルジグリコールア

ジペート、ジー2ーエチルヘキシルアゼテート、ジメチ ルセバケート、ジブチルセバケート、ジー2-エチルへ キシルセバケート、ジ-2-エチルヘキシルマレート、 アセチルートリー (2-エチルヘキシル)シトレート、 アセチルートリーnーブチルシトレート、アセチルトリ ブチルシトレート等の脂肪族二塩基酸エステル類、ポリ エチレングリコールベンゾエート、トリエチレングリコ ールージー(2-エチルヘキソエート)、ポリグリコー ルエーテル等のグリコール誘導体、グリセロールトリア セテート、グリセロールジアセチルモノラウレート等の 10 グリセリン誘導体、セバシン酸、アジピン酸、アゼライ ン酸、フタル酸等からなるポリエステル系、分子量30 0~300の低分子量ポリエーテル、同低分子量ポリ -α-スチレン、同低分子量ポリスチレン、トリメチル ホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホ スフェート、トリー2-エチルヘキシルホスフェート、 トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフ ェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホ スフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレ ニルジフェニルホスフェート、2-エチルヘキシルジフ 20 ェニルホスフェート等の正リン酸エステル類、メチルア セチルリシノレート等のリシノール酸エステル類、ポリ -1,3-ブタンジオールアジペート、エポキシ化大豆 油等のポリエステル・エポキシ化エステル類、グリセリ ントリアセテート、2-エチルヘキシルアセテート等の

【0023】また、分散剤、沈降防止剤は、無機粉体の 分散性、沈降防止性の向上を目的とするものであり、例 えば、アマイド系、リン酸エステル系、シリコーン系、 ひまし油系、ひまし油エステル系、各種界面活性剤等が 30 挙げられ、消泡剤としては、例えば、シリコーン系、ア クリル系、各種界面活性剤等が挙げられ、剥離剤として は、例えば、シリコーン系、フッ素油系、パラフィン 系、脂肪酸系、脂肪酸エステル系、ひまし油系、ワック ス系、コンパウンドタイプ等が挙げられ、レベリング剤 としては、例えば、フッ素系、シリコーン系、各種界面 活性剤等が挙げられ、それぞれ適量添加することができ る。

酢酸エステル類を挙げることができる。

(2)無機成分

本発明の感光性導体ペーストは、上記の導電性粉体、ガ 40 ラスフリットの他に、無機成分として酸化アルミニウ ** ム、酸化硼素、シリカ、酸化チタン、酸化ジルコニア、 酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウ ム、酸化バリウム、炭酸カルシウム等の無機粉体を導電 性粉体100重量部に対して10重量部以下の範囲で含 有することができる。このような無機粉体は、平均粒径 が0.005~10µmの範囲が好ましく、感光性導体 ペーストのチクソ性を付与し、導電性粉体、ガラスフリ ットの沈降を抑制したり、また、骨材として焼成時のパ ターン流延防止の作用をなすものである。また、コント 50 ポリビニルアルコールフィルム、ポリビニルブチラール

10

ラストを向上させるために、無機粉体として耐火性の黒 色顔料を含有させてもよい。黒色顔料としては、Co-Cr-Fe、Co-Mn-Fe、Co-Fe-Mn-A 1, Co-Ni-Cr-Fe, Co-Ni-Mn-Cr -Fe、Co-Ni-Al-Cr-Fe、Co-Mn-Al-Cr-Fe-Si等が挙げられ、導電性粉体10 0重量部に対して3~20重量部の範囲で含有させるこ とができる。

【0024】上述のような本発明の感光性導体ペースト を用いた電極形成は、感光性導体ペーストを基板上に直 接塗布する方法、あるいは、後述する転写シートを用い て転写形成する方法により、基板上に感光性導体層を形 成し、この感光性導体層を所定のフォトマスクを介して 露光し現像した後、焼成によって有機成分を除去するこ とにより行うことができる。

【0025】本発明の感光性導体ペーストの基板上への 塗布は、スクリーン印刷、ダイレクトグラビアコーティ ング法、グラビアリバースコーティング法、リバースロ ールコーティング法、スライドダイコーティング法、ス リットダイコーティング法、コンマコーティング法等の 公知の塗布手段により行うことができる。基板上に直接 形成する感光性導体層の厚みは、例えば、7~30μ m、好ましくは $10\sim20\mu$ mの範囲で設定することが

【0026】本発明の感光性導体ペーストを用いた転写 シートの一例として、図1に示すような転写シートがあ る。図1に示される転写シート1はベースフィルム2 と、このベースフィルム2上に剥離可能に設けられた転 写層3と、さらに、転写層3上に剥離可能に設けられた 保護フィルム4とを備えている。

【0027】転写層3は、ベースフィルム2上にダイレ クトグラビアコーティング法、グラビアリバースコーテ ィング法、リバースロールコーティング法、スリットリ バースコーティング法、スライドダイコーティング法、 スリットダイコーティング法、コンマコーティング法等 の公知の塗布手段により本発明の感光性導体ペーストを 塗布して形成する。転写層3の厚みは、例えば、7~3 Oμm、好ましくは10~20μmの範囲で設定するこ とができる。

【0028】上記の転写シート1を構成するベースフィ ルム2は、転写層3を形成するときの本発明の感光性導 体ペーストに対して安定であり、また、柔軟性を有し、 かつ、張力もしくは圧力で著しい変形を生じない材料を 使用する。用いる材料としては、まず、樹脂フィルムを 挙げることができる。樹脂フィルムの具体例としては、 ポリエチレンフィルム、エチレン- 酢酸ビニル共重合体 フィルム、エチレンービニルアルコール共重合体フィル ム、ポリプロピレンフィルム、ポリスチレンフィルム、 ポリメタクリル酸フィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、

フィルム、ナイロンフィルム、ポリエーテルエーテルケ トンフィルム、ポリフェニレンサルファイドフィルム、 ポリサルフォンフィルム、ポリエーテルサルフォンフィ ルム、ポリテトラフルオロエチレンーパーフルオロアル キルビニルエーテルフィルム、ポリビニルフルオライド フィルム、テトラフルオロエチレンーエチレンフィル ム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレ ンフィルム、ポリクロロトリフルオロエチレンフィル ム、ポリビニリデンフルオライドフィルム、ポリエチレ ンテレフタレートフィルム、1,4ーポリシクロヘキシ レンジメチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレン ナフタレートフィルム、ポリエステルフィルム、トリ酢 酸セルロースフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポ リウレタンフィルム、ポリイミドフィルム、ポリエーテ ルイミドフィルム、これらの樹脂材料にフィラーを配合 したフィルム、これらの樹脂材料を用いたフィルムを1 軸延伸もしくは2軸延伸したもの、これらの樹脂材料を 用いて流れ方向より幅方向の延伸倍率を高めた2軸延伸 フィルム、これらの樹脂材料を用いて幅方向より流れ方 向の延伸倍率を高めた2軸延伸フィルム、これらのフィ ルムのうちの同種または異種のフィルムを貼り合わせた もの、および、これらのフィルムに用いられる原料樹脂 から選ばれる同種または異種の樹脂を共押し出しするこ とによって作成される複合フィルム等を挙げることがで きる。また、上記の樹脂フィルムに処理を施したもの、 例えば、シリコン処理ポリエチレンテレフタレート、コ ロナ処理ポリエチレンテレフタレート、シリコン処理ポ リプロピレン、コロナ処理ポリプロピレン等を使用する ことができる。また、ベースフィルム2として金属箔や 金属鋼帯を用いることもできる。このような金属箔や金 30 属鋼帯の具体例として、銅箔、銅鋼帯、アルミニウム 箔、アルミニウム鋼帯、SUS430、SUS301、 SUS304、SUS420J2およびSUS631等 のステンレス鋼帯、ベリリウム鋼帯等を挙げることがで きる。さらに、上述の金属箔あるいは金属鋼帯を上述の 樹脂フィルムに貼り合わせたものを使用することもでき る。上記のようなベースフィルム2の厚みは、4~40 0μ m、好ましくは $10\sim100\mu$ mの範囲で設定する ことができる。

【0029】また、上記の転写シート1を構成する保護 40フィルム4は、柔軟で、張力もしくは圧力で著しい変形を生じない材料を使用することができる。具体的には、ポリエチレンフィルム、エチレン一酢酸ビニル共重合体フィルム、エチレンービニルアルコール共重合体フィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリメタクリル酸フィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリビニルア・カールフィルム、ポリエーテルエーテルケ*

感光性導体ペーストの組成

12

*トンフィルム、ポリサルフォンフィルム、ポリエーテル サルフォンフィルム、ポリテトラフルオロエチレンーパ ーフルオロアルキルビニルエーテルフィルム、ポリビニ ルフルオライドフィルム、テトラフルオロエチレンーエ チレンフィルム、テトラフルオロエチレンーヘキサフル オロプロピレンフィルム、ポリクロロトリフルオロエチ レンフィルム、ポリビニリデンフルオライドフィルム、 ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナ フタレートフィルム、ポリエステルフィルム、トリ酢酸 セルロースフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリ ウレタンフィルム、ポリイミドフィルム、ポリエーテル イミドフィルム、これらの樹脂材料にフィラーを配合し たフィルム、これらの樹脂材料を用いたフィルムを1軸 延伸もしくは2軸延伸したもの、これらの樹脂材料を用 いて流れ方向より幅方向の延伸倍率を高めた2軸延伸フ ィルム、これらの樹脂材料を用いて幅方向より流れ方向 の延伸倍率を高めた2軸延伸フィルム、これらのフィル ムのうちの同種または異種のフィルムを貼り合わせたも の、および、これらのフィルムに用いられる原料樹脂か ら選ばれる同種または異種の樹脂を共押し出しすること によって作成される複合フィルム等を挙げることができ る。これらのフィルムのうちで、特に2軸延伸ポリエス テルフィルムを使用することが好ましい。また、上記の 樹脂フィルムに処理を施したもの、例えば、シリコン処 理ポリエチレンテレフタレート、コロナ処理ポリエチレ ンテレフタレート、メラミン処理ポリエチレンテレフタ レート、シリコン処理ポリプロピレン、コロナ処理ポリ プロピレン、シリコン処理ポリエチレン、コロナ処理ポ リエチレン等を使用することができる。上記のような保 護フィルム4の厚みは、4~400µm、好ましくは6 ~100μmの範囲で設定することができる。

【0030】このような転写シート1は、シート状、長尺状のいずれであってもよく、長尺状の場合はコアに巻き回したロール形状とすることができる。使用するコアは、ごみ発生、紙粉発生を防止するためにABS樹脂、塩化ビニル樹脂、ベークライト等で成形されたコア、樹脂含浸紙管等が好ましい。

[0031]

【実施例】次に、実施例を示して本発明を更に詳細に説明する。

<u>実施例1</u>

(試料1)感光性導体ペーストとして、下記組成の試料1を調製した。感光性導体ペーストの固形分中に占めるポリマー、モノマーおよび光重合開始剤の合計量(重量%)、導電性粉体の量(重量%)、ガラスフリットの量(重量%)を下記の表1に示した。

[0032]

n-ブチルメタクリレート(60mol%)/2-ヒドロキシプロピル メタクリレート(10mol%)/メタクリル酸(30mol%)からなる共重合体 にグリシジルメタクリレートを10モル%付加したポリマー (分子量=6万、Tg=50°、酸価=90)

· モノマー ··· 12<u>重量</u>部

ペンタエリスリトールトリ/テトラアクリレート

・光重合開始剤(モルフォリン系) ・・・ 1 重量部 チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株) 製イルガキュア369

· 導電性粉体 … 95重量部

銀粉(球形状、平均粒径1μm)

・ガラスフリット

··· 5<u>重量</u>部

(主成分: Bi₂ O₃ , SiO₂ , B₂ O₃ (無アルカリ) 軟化点500℃、平均粒径1μm)

・溶剤 . _ _

... 23重量部

3-メトキシブチルアセテート

(試料2~5)また、感光性導体ペーストの固形分中に * 占めるポリマー、モノマーおよび光重合開始剤の合計量 (重量%)、導電性粉体の量(重量%)、ガラスフリットの量(重量%)を下記の表1のように設定した他は、上記の試料1と同様の材料を用いて感光性導体ペースト 20 (試料2~5)を調製した。

(試料6)また、ポリマーとして下記のポリマーを使用した他は、上記の試料1と同様の組成の感光性導体ペースト(試料6)を調製した。

【0033】・ポリマー

nーブチルメタクリレート(60mol%)/2ーヒドロキシエチル

メタクリレート(15mol%)/メタクリル酸共重合体(25mol%)

(分子量=8万、Tg=42℃、酸価=115)

(比較試料1~6)感光性導体ペーストの固形分中に占めるボリマー、モノマーおよび光重合開始剤の合計量(重量%)、導電性粉体の量(重量%)、ガラスフリットの量(重量%)を下記の表1のように設定した他は、上記の試料1と同様の材料を用いて感光性導体ペースト(比較試料1~6)を調製した。

(比較試料7)ポリマーとしてアルコール性水酸基を含有しない下記のポリマーを使用した他は、上記の試料1と同様の組成の感光性導体ペースト(比較試料7)を調製した。

【0034】・ポリマー

n - ブチルメタクリレート(65mol%)/エチルメタクリレート(10mol%)

/メタクリル酸共重合体(25mol%)

(分子量=6万、Tg=38℃)

(比較試料8)ポリマーとしてガラス転移温度Tgの高い下記のポリマーを使用した他は、上記の試料1と同様の組成の感光性導体ペースト(比較試料8)を調製した。

【0035】・ポリマー

*メチルメタクリレート(70mol%)/メタクリル酸共重合体(20mol%)/

メタクリル酸共重合体 (グリシジルメタクリレート付加) (10mo1%)

0 (分子量=6万、Tg=120℃)

(比較試料9)ガラスフリットとして平均粒径8μmの同組成のガラスフリットを使用した他は、上記の試料1と同様の組成の感光性導体ペースト(比較試料9)を調製した。

(比較試料10)光重合開始剤としてベンゾフェノン系のイルガキュア651(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)を使用した他は、上記の試料1と同様の組成の感光性導体ペーストを調製した。

(比較試料11)ポリマーの分子量を20万とした他

30 は、上記の試料1と同様の組成の感光性導体ペースト (比較試料11)を調製した。

(比較試料12)ポリマーとして下記のポリマーを使用した他は、上記の試料1と同様の組成の感光性導体ペースト(比較試料12)を調製した。

【0036】・ポリマー

2-エチルヘキシルアクリレート(60mo1%)/2-ヒドロキシ

メタクリレート(15mol%)/アクリル酸共重合体(25mol%) (分子量=6万、Tg=5℃、酸価=108)

40 上述のように調製した感光性導体ペースト(試料1~ 6、比較試料1~12)について、分散性、現像性、エッジ形状、密着性を下記の方法により評価し、結果を下記の表1に示した。

【0037】分散性の評価方法

ポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ(株)製ルミラーT-60)上に感光性導体ペーストをブレードコート法により塗布し乾燥(100℃、2分間)して厚み15μmの転写層を形成し、この転写層の表面光沢度をグロスメーター(日本電色工業(株)製VGS-100

*50 / DP)で測定し、ペーストの分散性による転写層の表

16

面性を、表面光沢度を指標として用いて下記の基準で評 *【0038】 価した。

(評価基準)○:表面光沢度が70を超え、分散性が良好

 Δ :表面光沢度が $50\sim70$ であり、分散性はやや悪い

×:表面光沢度が50未満であり、分散性が悪い

現像性の評価方法

上記の分散性の評価で形成した転写シートを、60℃に 加温したガラス基板上にオートカットラミネータを用い て80℃の熱ロールで圧着して感光性導体層を転写形成 し、この感光性導体層を電極のネガパターンマスク(開 10 【0039】マージン=露光部が流れる時間/未露光部

※ランプ)を照射(700mJ/cm²)して転写層を露 光し、その後、0.5%炭酸ナトリウム水溶液を用いて 現像したときの、マージンを下記式から算出し、下記の 基準で評価した。

口部線幅90μm)を介して紫外線(光源:超高圧水銀※ が現像される時間

(評価基準)○:マージンが1.4倍を超え、現像性が良好

△:マージンが1.0~1.4倍であり、現像性がやや悪い

x:マージンが1.0倍未満であり、現像性が悪い。

エッジ形状の評価方法

★ジ形状を目視により観察して下記の基準で評価した。

上記の現像性の評価で作成した現像後のパターンのエッ★ [0040]

(評価基準)○:エッジ形状が良好

 $\Delta: 10 \mu m$ 程度の突起が存在し、エッジ形状がやや

×:20μm程度の突起が存在し、エッジ形状は悪い

密着性の評価方法

ポリエチレンテレフタレートフィルム (東レ(株)製ル ミラーT-60)上に感光性導体ペーストをブレードコ ート法により塗布し乾燥(100℃、2分間)して厚み

☆テレフタレートフィルム (東セロ (株) 製O3-25-C)をラミネートして1週間後にシリコン処理ポリエチ レンテレフタレートフィルムを剥離した。

[0041]

15μmの転写層を形成し、シリコン処理ポリエチレン☆

(評価基準)○:シリコン処理ポリエチレンテレフタレートフィルムの剥 離時に、ポリエチレンテレフタレートフィルムと転写層 の浮きがない

> $\triangle:$ シリコン処理ポリエチレンテレフタレートフィルムの剥 離時に、ポリエチレンテレフタレートフィルムと転写層 に一部浮きが生じた

> ×:シリコン処理ポリエチレンテレフタレートフィルムの剥 離時に、転写層がシリコン処理ポリエチレンテレフタレ ートフィルムに取られた

[0042]

◆ ◆【表1】

. .: ·

表1

成火料准要件	固形分中の含有量 (重量%)		ポリマー中の 水酸基の有無	分散性	現像性	エッジ形状	密着性		
感光性導電体 ペースト	有機成分 *	導電性粉体	ガラスフリット	リット	少有孫	万畝吐	光解注	- 9 JIUA	百万社
試試 計 計 計 計 計 計 計 計 計 計 計 計 計	2 1 2 8 1 3 3 0 9	7 5 6 8 8 3 6 0 9 0	4 4 4 1 0 1	有有有有有	99999	00000	00000	00000	00000
試料 6	2 1	7 5	4	有	b	Ο,	0	0	0
料料 2 較較較較較較較較較較較較較較較較較較較較較較較較較較較較較較較較較較較	3 5 4 0 7 1 7 2 5	6 0 9 2 5 0 9 2 7 0 7 5	5 3 1 0 1 3 0	有有有有有有	999999	0×0000	0×0×00	0×0×40	040400
比較試料 7	2 1	7 5	4	tz	し	Δ	Δ	Δ	×
比較試料 8 比較試料 9	2 1 2 1	7 5 7 5	4 4	な有	し り 	ô	Ŏ	O	Ó
比較試料10	2 1	75	4	有	h	0	//9-/形 成不可	0	0
比較試料11	2 1	75	4	有	b	0	/9->形 成不可		Δ
比較試料12	2 1	7 5	4	有	ŋ	0	パターン形 成不可		×

*有機成分=ポリマー+モノマー+光重合開始剤

表1に示されるように、試料1~6の感光性導体ペース トは、分散性および現像性に優れたものであり、これら の感光性導体ペーストを用いて形成した感光性導体層を 所定のフォトマスクを介して露光、現像して得たパター ンはエッジ形状がシャープで密着性に優れ、高精度の電 極パターンの形成が可能であることが確認された。

【0043】これに対して、比較試料2、4、5、7の 感光性導体ペーストは、分散性、現像性、エッジ形状、 の形成が困難であった。さらに、比較試料5の感光性導 体ペーストは、保存安定性が悪いものであった。

【0044】また、比較試料1、3、6の感光性導体ペ ーストは、分散性、現像性、エッジ形状、密着性が良好 であるものの、有機成分が多いため、形成した電極パタ ーンに断線が多発し、実用に供し得ないものであった。 さらに、比較試料6の感光性導体ペーストは、ガラスフ リットを含有していないため、焼成後の電極パターン強 度が低いものであった。

【0045】比較試料8~10の感光性導体ペースト は、分散性、現像性、エッジ形状、密着性のいずれかに やや問題があり、電極パターンの精度が低いものとな る。

【0046】また、比較試料11の感光性導体ペースト は、転写性、現像性が悪く、高精度の電極パターンの形 成が困難であった。

【0047】さらに、比較試料12の感光性導体ペース*

*トは、密着性、転写性が悪く、高精度の電極パターンの 形成が困難であった。

[0048]

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば感 光性導体ペーストを、少なくともポリマー、モノマー、 光重合開始剤、導電性粉体、ガラスフリットおよび溶剤 を含有し、上記ポリマー、モノマーおよび光重合開始剤 の合計量が固形分の9~30重量%を占め、導電性粉体 密着性の少なくとも1つが悪く、高精度の電極パターン 30 の量が固形分の60~90重量%を占め、ガラスフリッ トが固形分の1~10重量%を占め、かつ、上記ポリマ ーがアルコール性の水酸基とカルボキシル基を有するも のとするので、この感光性導体ペーストは分散性が極め て良好で現像性に優れたものであり、基板上に本発明の 感光性導体ペーストを用いて形成した感光性導体層を所 定のフォトマスクを介して露光、現像し焼成することに より、エッジ形状がシャープな電極パターンを高い精度 で形成することができる。

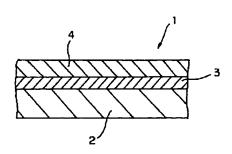
【図面の簡単な説明】

40 【図1】本発明の感光性導体ペーストを用いて形成した 転写シートの一例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 1…転写シート
- 2…ベースフィルム
- 3…転写層
- 4…保護フィルム

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

FΙ

H O 1 J 11/02

H O 1 J 11/02

В

(72)発明者 武田 利彦

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72)発明者 各務 壽員

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内